Beiträge zur Kenntnis

metallorganischer Verbindungen

besonders

aromatischer Bismuthine.

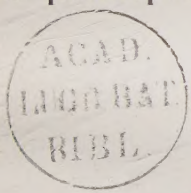
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock



vorgelegt von

Karl Stilp

aus Darmstadt.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Dem

Andenken meines teuren Vaters

sowie

meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0099

Einleitung.

Dem französischen Chemiker Grignard verdankt man eine überaus wichtige Entdeckung. Er zeigte nämlich, dass Magnesium und zahlreiche organische Haloidverbindungen, besonders leicht Alkyljodide resp. -bromide, in Gegenwart von trockenem Äther mit einander reagieren und in Äther lösliche Verbindungen von der allgemeinen Formel R. Mg. Hal., worin R. das organische Radikal bedeutet, bilden.

Diese Wechselwirkung zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium in ätherischer Lösung bezeichnet man seitdem kurzweg als die Grignardsche Reaktion.

Wegen ihrer grossen Reaktionsfähigkeit erregten die Organomagnesiumverbindungen viel Interesse und von Grignard selbst und seinen Schülern, sowie von zahlreichen anderen Chemikern der verschiedensten Nationen wurden sie für die mannigfaltigsten synthetischen Zwecke angewandt. Man kann wohl sagen, dass die organischen Magnesiumverbindungen vom Typus R. Mg. Hal. für die synthetische Chemie schon jetzt eine Bedeutung erlangt haben, mit der sich diejenige anderer Verbindungsklassen kaum vergleichen lässt.

Ein ganz besonderes Interesse, gerade in neuerer Zeit, erregte die Darstellung von Alkyl- und Arylmetallverbindungen mittelst der Organomagnesiumverbindungen

Der erste, der eine bequeme Methode hierzu angegeben hat, war P. Pfeifer,[1] nach dessen Angaben man die Grignardsche Synthese leicht zur Darstellung der verschiedensten, metallorganischen Verbindungen verwenden kann. Lässt man nämlich bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbadtemperatur die betreffenden Metallhalogenverbindungen auf Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloide einwirken, so erfolgt nach der Gleichung:

$$M.Hal_n + m\,R.Mg.Hal. = MR_m . Hal_{n-m} + m\,Mg . Hal_2$$

Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Arylreste. Es wurden von P. Pfeifer und seinen Schülern auf diese Weise bisher dargestellt: Tetraäthylzinn $(C_2H_5)_4Sn$, Tetraphenylzinn $(C_6H_5)_4Sn$, Tribenzylzinnchlorid $(C_6H_5 . CH_2)_3SnCl$, Tetraphenylblei $(C_6H_5)_4Pb$, Diphenylquecksilber $(C_6H_5)_2Hg$. Ferner die Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe: Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$, Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$ und Triphenylbismutin $(C_6H_5)_3Bi$.

W. Dilthey und Eduardorff[2] haben durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Phenylmagnesiumbromid Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumderivate erhalten.

Die magnesiumorganischen Verbindungen lassen sich weiter für die Darstellung von organischen Thalliumverbindungen verwerten, wie R. J. Meyer und A. Bertheim[3] gezeigt haben.

1) P. Pfeifer, Ber. 37, 219; 4617—4620.
2) Dilthey-Eduardorff, Ber. 37, 1139.
3) R. J. Meyer und Bertheim, Ber. 37, 2051.

Oben genannte, von P. Pfeifer dargestellte metallorganische Verbindungen wurden schon früher nach der von A. Michaelis gefundenen und von A. Michaelis und Reese[1] weiter ausgearbeiteten Methode hergestellt. Es handelt sich bei dieser Methode um ein ganz allgemeines Verfahren, um Elemente wie Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Silicium, ferner Quecksilber, Blei und Zinn in die aromatischen Kohlenwasserstoffe einzuführen. Man lässt nach demselben Natrium auf ein mit Äther oder Benzol verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol mit dem betreffenden anorganischen Chlorid einwirken. Das Halogen tritt dann zu dem Natrium, während die Benzolreste sich mit dem betreffenden Metallatom vereinigen. Bezeichnet man letzteres mit M, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$M.Cl_n + n.C_6H_5Cl + 2n\,Na = M(C_6H_5)_n + 2n\,NaCl.$$

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Michaelis habe ich nun nach der Grignardschen Synthese das Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Triphenylstibin und Triphenylbismuthin noch einmal hergestellt, die erhaltenen Ausbeuten genau festgestellt und den von Michaelis gefundenen gegenübergestellt.

Wie der Vergleich ergab, ist für die Darstellung des Triphenylphosphins, -Arsins und -Stibins stets die von Michaelis gefundene Methode anzuwenden, da sie für genannte Verbindungen eine weit bessere Ausbeute liefert. Bei der Grignardschen Reaktion

1) A. Michaelis und Reese, Ann. 229, 259.

ist es vor allem das Diphenyl, das als unvermeidliches Nebenprodukt immer auftritt und das von vornherein eine gute Ausbeute ausschliesst. Die Tertiärverbindung ist mit ihm stark verunreinigt und wird am zweckmässigsten von dem Diphenyl durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem es leicht flüchtig ist, getrennt. Von Pfeifer wurde das Diphenyl nicht beachtet, eine Erwähnung ist jedenfalls bei ihm nicht zu finden. Die von ihm angegebenen Ausbeuten der Tertiärverbindungen erfahren daher eine recht wesentliche Korrektur.

Für die Darstellung des Triphenylbismuthins ist dagegen die Grignardsche Synthese vorteilhafter, da diese Verbindung sich nicht mehr nach der allgemeinen von Michaelis angegebenen Methode darstellen lässt. Wismuthchlorid ist deshalb schon nicht anwendbar, weil es in den meisten gegen Natrium indifferenten Flüssigkeiten unlöslich ist; Wismuthbromid ist zwar in Äther löslich, allein auf Zusatz von Brombenzol und Natrium erfolgt keine Reaktion. A. Michaelis und Polis[1] haben daher einen anderen Weg eingeschlagen, der allerdings nicht so leicht und schnell zum Ziele führt: Erhitzen von Brombenzol mit Wismuthnatrium. Ganz abgesehen von der nicht gerade ungefährlichen Herstellung der Wismuthnatriumlegierung, ist die Reaktion recht umständlich und erfordert mehrere Tage. Die im Gegensatz hierzu so einfache Grignardsche Synthese, bei der ausser dem gebildeten Diphenyl keine sonstigen, den Prozess störenden Nebenprodukte

1) A. Michaelis und Polis, Ber. 20, 55.

entstehen, ist in einigen Stunden auszuführen, und wird daher in Zukunft als unentbehrliches Hilfsmittel zur Darstellung dieser aromatischen Wismuthverbindung dienen.

Die Grignardsche Synthese wurde von mir auf ihre Anwendbarkeit für die Herstellung weiterer aromatischer Wismuthverbindungen einer Prüfung unterzogen. Ich stellte so bei Benutzung von para- und ortho-Bromtoluol die entsprechenden Tolylverbindungen dar, das para-Wismuthtritolyl und ortho-Wismuthtritolyl. Ersteres wurde schon früher nach der alten Methode mit Wismuthnatrium von Gillmeister[1] und letzteres von Marquard[2] dargestellt.

Der Prozess ihrer Bildung verläuft nach der Grignardschen Reaktion in ganz analoger Weise wie bei der Bildung der Phenylverbindung in zwei Phasen; bei der ersten bildet sich aus dem gebromten oder gechlorten Kohlenwasserstoff und Magnesium das in Äther lösliche Magnesiumadditionsprodukt, während bei der zweiten Chlorbrommagnesium sich abspaltet und die Tertiärverbindung entsteht. Die Bildung von Wismuthtritolyl lässt sich also durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$3\,Mg + 3\,CH_3 . C_6H_4Br = 3\,MgBr\,C_6H_4 . CH_3$$

$$Bi\begin{matrix}/Cl \\ -Cl \\ \backslash Cl\end{matrix} + \begin{matrix}MgBr \\ MgBr \\ MgBr\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_4 . CH_3\end{matrix} = Bi(C_6H_4 . CH_3)_3 + 3\,Mg\begin{matrix}/Cl \\ \backslash Br\end{matrix}$$

1) Gillmeister, Ber. 30, 2846.
2) Marquard, Annalen 251, 331.

Nach dieser Reaktion lassen sich sowohl die Para- als auch die Orthoverbindungen recht gut darstellen.

In ähnlicher Weise reagiert auch das Arsentrichlorid, anders dagegen das Phosphortrichlorid. Von Tolylphosphinen lässt sich, wie P. Abel[1] zeigte, nur die Orthoreihe herstellen, während bei dem Versuch zur Parareihe zu gelangen, sich stets Kohlenwasserstoffe vom Typus des Diphenyls bilden, und der gesamte Phosphor in fein verteilter Form orangegelb sich ausscheidet.

Die isomere Metaverbindung, das meta-Wismuthtritolyl, herzustellen, gelang mir nicht. Zu seiner Darstellung muss man also die alte Methode mit Wismuthnatrium anwenden.

Die Grignard sche Synthese lässt sich weiterhin mit Erfolg für die Herstellung einer Reihe weiterer, aromatischer Bismuthine verwenden. Neben den Tolylverbindungen wurden von mir hergestellt die Xylyl-, Anisyl- und Naphtylverbindungen. Bei Benutzung von para- und meta-Bromxylol erhielt ich das para- und meta-Wismuthtrixylyl, und unter Anwendung von ortho- und para-Bromanisol das ortho- und para-Wismuthtrianisyl. Das meta-Wismuthtrixylyl u. para-Wismuthtrianisyl wurden ebenfalls von Marquard[2] und Gillmeister[3] schon erhalten, während das para-Wismuthtrixylyl und ortho-Wismuthtrianisyl noch nicht dargestellt wurden. Von ganz besonderem Interesse waren die Napthylverbindungen, das α- und β-Wismuthtrinapthyl, die nach anderen Methoden bis jetzt noch nicht dargestellt wurden.

---

1) P. Abel, Inaug. Dissert. Rostock. 1909.
2) Marquard, Annal. 251, 323
3) Gillmeister, Ber. 30, 2848.

Nach der Grignardschen Reaktion versuchte ich ferner das Triphenylborin, das nach der Methode von Michaelis schon erhalten wurde,[1] darzustellen. Diese von Michaelis gefundene, interessante, aromatische Borverbindung konnte in nur geringer Menge von ihm isoliert werden, indem grösstenteils immer Mono- und Diphenylborchlorid erhalten wurde. Ich versuchte daher diese Verbindung durch Einwirkung von Borchlorid auf eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid zu erhalten. Jedoch auch hier musste ich konstatieren, dass sich das Triphenylborin nur in Spuren gebildet hat und hauptsächlich Mono- und Diphenylborchlorid entstanden sind. Auch Diphenyl wurde in grosser Menge erhalten. Über die Ausführung der Versuche finden sich im experimentellen Teil meiner Arbeit die genauen Angaben.

Ausser der Einwirkung von Bortrichlorid auf eine Phenylmagnesiumbromidlösung habe ich auch die von Titantetrachlorid näher untersucht. Ein eventuell gebildetes Titantetraphenyl wäre insofern von hohem Interesse, weil dann die Behauptung Mendelejeffs hinfällig sein würde, dass Titan, als ein Element der Nebenreihe des periodischen Systems, mit organischen Radikalen nicht kuppelt. Die grosse Analogie des Titans mit dem Silicium, von dem eine Menge aromatischer Verbindungen bekannt sind, liess die Vermutung zu, dass auch Titan sich an aromatische Reste binden lassen würde. Der Versuch ergab jedoch, dass sich weder Titantetraphenyl, noch irgend welche Titan-

1) A. Michaelis und Becker, Ber. 22, 242 und Ber. 27, 244.

phenylverbindung gebildet hatte. Es wurde auch hier, neben vielen harzischen Produkten, Diphenyl in grosser Menge wieder erhalten,

Am Schlusse meiner Arbeit sind noch einige Untersuchungen angegeben, die ich mit Zinntetraphenyl und para-Zinntetratolyl anstellte, die aber zu dem von mir gewünschten Resultat nicht führten.

Nach den Angaben von P. Pfeifer[1] stellte ich aus Brombenzol, Magnesium und Zinntetrachlorid das Zinntetraphenyl dar. Analog der von A. Michaelis[2] angegebenen Bildungsweise der primären Chlorarsine liess ich das Zinntetraphenyl mit Zinntetrachlorid im zugeschmolzenem Rohre bei einer Temperatur von 150—200° 24 Stunden lang aufeinander einwirken. Eine Umsetzung fand jedoch nicht statt, so dass also in der Zinnreihe die Darstellung von Phenylzinnchlorid sich so nicht bewirken lässt.

Ferner stellte ich aus para-Bromtoluol, Magnesium und Zinntetrachlorid das para-Zinntetratolyl dar, eine Verbindung, die bis jetzt noch nicht bekannt war. Ich stellte mit dem Körper eine Reihe Versuche an, die CH_3-Gruppe in die COOH-Gruppe zu oxydieren, ähnlich wie es bei dem Tritolylarsin mit Erfolg geschehen ist. Die Versuche verliefen jedoch gänzlich erfolglos.

---

1) P. Pfeifer, Ber. 38, 321.
1) A. Michaelis, Ber. 21, 263.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Triphenylphosphin.[1]

$P(C_6H_5)_3$

a. Methode von Grignard.

Man stellt aus 35 g Brombenzol und 6 g Magnesium eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid her und lässt langsam eine Lösung von 10 g Phosphortrichlorid in 50 ccm wasserfreiem Äther hinzutropfen. Der Kolben ist in eine gute Kältemischung zu stellen, da die Reaktion derartig heftig erfolgt, dass namentlich zuerst bei jedem Tropfen, der zu der Phenylmagnesiumbromidlösung gelangte, ein Aufzischen und Umherspritzen bemerkt wurde. Nach einigen Stunden versetzt man das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, äthert die wässrige Flüssigkeit noch einige Male aus, und lässt die mit Chlorcalcium getrockneten, vereinigten Äthermengen verdunsten.

Es hinterblieb eine gelblichweisse Krystallmasse, durchtränkt von einer intensiv riechenden, dicken Flüssigkeit, die grösstenteils durch Abpressen auf Tonteller entfernt wurde. Schmelzpunkt 75 °.

1) P. Pfeifer, Ber. 37, 4620; A. Michaelis und L. Gleichmann, Ber. 15, 802; Annalen, 229, 295.

Reines Triphenylphosphin lag nicht vor, da sich dasselbe in konzentrierter Salzsäure völlig lösen müsste. Der grösste Teil des Körpers ging wohl in Lösung, ein kleiner Teil blieb jedoch ungelöst zurück. Der Körper wurde nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, um eventuell gebildetes Diphenyl zu entfernen. Es zeigte sich denn auch, dass sich diese Verbindung gebildet hatte und zwar in einer Menge von 1 g.

Es wurden erhalten:

Triphenylphosphin: 3,8 g. Schmelzpunkt 79 °,
Diphenyl: 1,0 g. Schmelzpunkt 69 °.
Ausbeute: 19 % der Theorie.

b. Methode von Michaelis und Reese.

Das Triphenylphosphin wurde nach dieser Methode von mir noch einmal hergestellt und versucht, durch genaues und vorsichtiges Innehalten der von Michaelis angegebenen Reaktionsbedingungen für dieses tertiäre Phosphin, das man in bedeutend geringeren Mengen erhält wie das Triphenylarsin und Triphenylstibin, eine bessere Ausbeute zu bekommen. Dieselbe hatte sich jedoch nicht wesentlich geändert.

10 g in feine Scheibchen zerschnittenes Natrium wurden mit 100 g wasserfreiem Äther überschichtet und ein Gemisch von 10 g Phosphortrichlorid und 35 g Brombenzol durch den Kühler zugegeben.

Der Äther erwärmt sich und kommt bald in lebhaftes Sieden. Wird die Reaktion sehr energisch, so kühlt man den Kolben durch Einstellen in Eiswasser. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte erwärmt man den Äther nochmals langsam zum Sieden. Es wurde

nun von dem zu einem bläulichgrünen Pulver zerfallenen Natrium abfiltriert und der Rückstand mit wasserfreiem Äther mehrmals ausgezogen. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Erst nach Befreiung von unzersetzt gebliebenem Brombenzol, mit dem es verunreinigt war, und das ich durch Wasserdampfdestillation entfernte, wurde es fest erhalten. Mit Äther aufgenommen krystallisierten aus der Lösung schön ausgebildete, prismatische Krystalle, die aber den für Triphenylphosphin angegebenen Schmelzpunkt nicht zeigten. Der Schmelzpunkt lag um beinahe das Doppelte höher, er betrug 150 °. Die Höhe des Schmelzpunktes liess vermuten, dass sich das Oxyd gebildet hat, das sehr leicht entsteht, wenn Natrium nicht im Überschuss angewandt wird.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$P Cl_3 + 3 C_6 H_5 Br + 4 Na = (C_6 H_5)_3 P Cl_2 + 3 Na Br.$$

$$(C_6 H_5)_3 P Cl_2 + 2 H_2 O = (C_6 H_5)_3 P (OH)_2 + 2 H Cl.$$

Das Hydroxyd gibt leicht ein Molekül Wasser ab und geht in das Oxyd über: $(C_6 H_5)_3 PO$. Schmelzpunkt 155 °.

Ich setzte deshalb die Kondensation noch einmal an unter Anwendung der doppelten Menge Natrium. Diesmal erhielt ich denn auch das gewünschte Triphenylphosphin.

Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb wiederum ein dunkelgelbes, aber diesmal sehr unangenehm riechendes Öl, das im Exsikkator allmählich erstarrte. Durch Waschen mit kaltem Alkohol wurden die widerlich riechenden

Nebenprodukte grösstenteils gelöst, und das als gelblich-weisser Körper zurückgebliebene rohe Triphenylphosphin getrocknet und gewogen. Es resultierten 5,4 g.

Schmelzpunkt: 77 °.

Ausbeute: 28 % der Theorie.

Triphenylarsin.[1]

$As(C_5H_5)_3$

a. Methode von Grignard.

26 g Brombenzol und 4 g Magnesium werden in ätherischer Lösung in Phenylmagnesiumbromid übergeführt. Zu der wiederum stark gekühlten Lösung wird eine Mischung von 10 g. Arsentrichlorid in 50 ccm wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein weisser Körper zurück, in einer Menge von 7 g. Schmelzpunkt 61°.

Das gebildete Diphenyl wurde durch Wasserdampfdestillation wieder entfernt.

Es wurden erhalten:

Triphenylarsin: 6,5 g. Schmelzpunkt: 60 °.

Diphenyl: 0,5 g.

Ausbeute: 39 % der Theorie.

1) P. Pfeifer, Ber. 37, 4620; Michaelis-La Costa, Annalen 201, 237; Philipps, Ber. 19, 1031; Michaelis, Annalen 320, 160.

b. Methode von Michaelis und Reese.

Nach der alten Methode erhielt A. Michaelis aus 19 g Arsentrichlorid 23 g reines Arsin.

Ausbeute: 71,5 % der Theorie.

Triphenylstibin.

$Sb(C_6H_5)_3$.

a. Methode von Grignard.

21 g Brombenzol, 3,5 g Magnesium und 50 ccm Äther werden in einem Kolben mit Rückflusskühler in Reaktion gebracht. Nach Bildung der Phenylmagnesiumbromidlösung wird langsam eine Lösung von 10 g Antimonchlorid in 50 ccm absolutem Äther tropfenweise hinzugefügt. Das Ganze wird dann eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Die ätherische Schicht wird abgehoben und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einem gelben Öl, aus dem nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator das mit Diphenyl verunreinigte Stibin in strahlenförmigen Büscheln sich ausschied. Schmelzpunkt 49 °.

Es wurden erhalten:

Triphenylstibin: 5,2 g. Schmelzpunkt: 48 °.

Diphenyl: 0,9 g.

Ausbeute: 71 % der Theorie.

b. Methode von Michaelis und Reese.

Das nach der Natriumkondensation erhaltene Triphenylstibin wurde in gleicher Menge erhalten wie das Triphenylarsin. Ausbeute 71 % der Theorie.

Triphenylbismuthin.

$Bi(C_6H_5)_3$.

a. Methode von Grignard.

11 g Brombenzol in 50 ccm Äther gelöst, werden durch 2,5 g Magnesium in Phenylmagnesiumbromid übergeführt und hierzu eine Lösung von 10 g Wismuthbromid in 50 ccm wasserfreiem Äther durch den Scheidetrichter langsam zugegeben. Das Wismuthbromid stellte ich mir nicht nach der allgemeinen Methode durch Einwirken von Brom auf geschmolzenes, metallisches Wismuth, sondern nach einem neuen Verfahren, nämlich durch Bromieren von sorgfältig getrocknetem Wismuthsulfid her. Ich brachte letzteres in eine kleine Retorte und liess durch den Tubulus langsam aus einem Scheidetrichter die berechnete Menge Brom zufliessen. Die Retorte muss zur Kondensation der Bromdämpfe mit Rückflusskühler versehen sein. Der Retorteninhalt wurde der Destillation unterworfen, bei der nach Abdestillieren von unverändert gebliebenen Brom und von Bromschwefel das Wismuthbromid als gelber Körper überging.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren lässt allerdings zu wünschen übrig. Bei meinen späteren Versuchen, zu denen ich das Wismuthbromid in grösseren Mengen brauchte, benutzte ich das käufliche von Kahlbaum.

Nach Zusatz der ätherischen Wismuthbromidlösung wird das Ganze 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und die ätherische Schicht abgehoben. Nach Verdunsten des Äthers blieben gelblichweisse Kristalle zurück, in einer Menge von 6,5 g. Schmelzpunkt 74°.

Es wurden erhalten:

Triphenylbismithin: 5,2 g. Schmelzpunkt: 78°,

Diphenyl: 1,3 g.

Ausbeute: 53% der Theorie.

b. Methode von Michaelis und Polis.

Aus 500 g Brombenzol und 500 g feingepulverten Wismuthnatriumlegierung wurden 60—70 g rohes Wismuthtriphenyl erhalten. Ausbeute 75% der Theorie.

Das Ergebnis der Untersuchungen sei zur besseren Übersicht in einer kleinen Tabelle kurz zusammengestellt.

Tertiär-Verbindung	Methode von Michaelis	Methode von Grignard
P $(C_6H_5)_3$	28%	19%
As $(C_6H_5)_3$	71,5%	39%
Sb $(C_6H_5)_3$	71%	34%
Bi $(C_6H_5)_3$	75%	53%

} der theoretischen Ausbeute.

II. Abschnitt.

Wismuthtolylverbindungen.

Para-Wismuthtritolyl.

$Bi(C_6H_4 . CH_3)_3$.

In gang analoger Weise wie die tertiäre Phenylverbingung des Wismuths stellte ich nach der Grignard'schen Reaktion die p-Tolylverbindung her. Die

Verbindung wurde aus para-Bromtoluol, Magnesium und Wismuthbromid erhalten.

10 g para-Bromtoluol und 1,5 g Magnesium wurden in ätherischer Lösung unter Zusatz einer geringen Menge Jod in Magnesiumbromtoluol übergeführt. Durch den Scheidetrichter wurde hierauf eine Lösung von 9 g Wismuthbromid in 50 ccm absolutem Äther langsam tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion ist nicht allzuheftig, wenn auch der Äther in langsames Sieden gerät. Nach beendeter Reaktion wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten das Einwirkungsprodukt durch Hineinwerfen von Eisstückchen zersetzt. Ist die Zersetzung beendet, so wird die ätherische Schicht abgehoben, über Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther langsam verdunstet. Es blieben gelblichweisse Kristalle zurück, die aus Alkohol und Äther umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 119°.

Das para-Wismuthtritolyl bildet schön ausgebildete, wasserhelle Prismen, die in Benzol, Chloroform und Ligroin leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.
Ausbeute: 55 % der Theorie.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1640 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3139 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuth wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit konzentrierter Salzsäure gekocht, wodurch das Wismuthtritolyl in Toluol und Wismuthchlorid übergeführt wird. Durch

Eindampfen der Lösung für sich, dann mit Salpetersäure wird die Salzsäure völlig entfernt und in der Wismuthnitratlösung das Wismuth in bekannter Weise als Oxyd bestimmt.

0,2089 g lieferten 0,1002 g Bi_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_6H_4CH_3)_3$	
C = 52,33 %	C = 52,20 %
H = 4,36 %	H = 4,64 %
Bi = 43,31 %	Bi = 43,01 %

Para-Wismuthtritolyldichlorid.

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Bi\!=\!(C_6H_4 . CH_3)_3$$

Man löst para-Wismuthtritolyl in absolutem Äther auf und leitet in die filtrierte, klare Lösung einen gutgetrockneten, lebhaften Chlorstrom ein. Es ist gut, das Kölbchen ein wenig zu kühlen, da die Reaktion mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dichlorid als weisser, kristallinischer Körper ab. Sobald die Menge desselben nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Zuleiten des Gases, filtriert ab und wäscht mit Äther mehrmals gut aus.

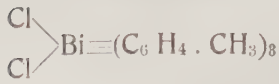
Aus einer Lösung von Chloroform und Alkohol umkristallisiert, bildet das Dichlorid feine, schneeweisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 139°.

Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Petroläther und kaltem Alkohol.

Chlorbestimmung.

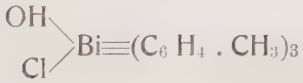
0,1697 g Substanz lieferten 0,0878 Ag Cl.

Berechnet für: Gefunden:



Cl = 12,87 % Cl = 12,79 %

Para-Wismuthtritolyloxychlorid.

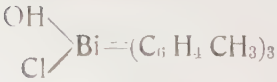


Man kocht die Dichlorid längere Zeit in sehr verdünntem Alkohol und lässt die Lösung allmählich erkalten. Dieselbe färbt sich bald milchig, und das Oxychlorid fällt, besonders beim Reiben der Gefässwandungen, als weisses Pulver zu Boden. Schmelzpunkt 154° unter Zersetzung.

Chlorbestimmung.

0,1680 g Substanz lieferten 0,0456 g Ag Cl.

Berechnet für: Gefunden:



Cl = 6,64 % 6,71 %

Para-Wismuthtritolyldibromid.

Zu einer Lösung des para-Wismuthtritolyls in Petroläther lässt man langsam eine solche von Brom zutropfen. Bei jeder Zugabe tritt sofort Entfärbung

der Flüssigkeit ein und nach genügendem Zusatz fällt das Dibromid als gelblichweisser, kristallinischer Niederschlag zu Boden.

Aus einer Mischung von wasserfreiem Benzol und absolutem Alkohol umkristallisiert, bildet das Dibromid kleine gelbliche Nadeln, die den Schmelzpunkt 114° zeigen.

Brombestimmung.

0,1489 g Substanz lieferten 0,0910 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$Br_2Bi{\equiv}(C_6H_4 . CH_3)_3$	
Br = 24,98%	24,83%

Para-Wismuthtritolyloxybromid.

$$OHBrBi{\equiv}(C_6H_4CH_3)_3$$

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol geht das Dibromid sehr leicht in das Oxybromid über. Es bildet ein gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 140°.

Brombestimmung.

0,2699 g Substanz lieferten 0,0885 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$OHBrBi{\equiv}(C_6H_4CH_3)_3$	
Br = 13,82%	Br = 13,95%

Para-Wismuthtritolylquecksilberchlorid.

$Bi(C_6H_4CH_3)_3 . HgCl_2$

Diese Verbindung wurde erhalten, indem das reine para-Wismuthtritolyl in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt wurde. Hierbei fiel das Quecksilberdoppelsalz als schweres, mikrokristallinisches Pulver aus. Es wurde vermittels der Saugpumpe abgesogen, und das noch mechanisch beigemengte Quecksilberchlorid durch häufiges Waschen mit heissem Alkohol entfernt.

Aus heissem Eisessig umkristallisiert, bildet das para-Wismuthtritolylquecksilberchlorid weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 234°.

Die Verbindung ist im heissen Eisessig und Chloroform löslich, unlöslich in Alkohol und Äther.

Quecksilberbestimmung.

0,3913 g Substanz wurden in heissem Eisessig gelöst und unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das sich abgeschiedene, schwarze Quecksilbersulfid wurde auf ein bei 100° getrocknetes, tariertes Filter gebracht, mit Wasser, dann Alkohol und zuletzt Schwefelwasserstoff gewaschen und schliesslich bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurden erhalten 0,1199 g HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_6H_4 . CH_3)_3 . HgCl_2$	
Hg = 26,58%	Hg = 26,40%

Ortho-Wismuthtritolyl.

$Bi(C_6H_4 . CH_3)_3$

In gleicher Weise wie die Paraverbindung lässt sich auch die Orthoverbindung leicht erhalten.

10 g ortho-Bromtoluol, 1,6 g Magnesium wurden in einem trocknen Kolben mit 40 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. Zu der gebildeten Magnesiumtolylverbindung wurde eine Lösung von 9 g Wismuthbromid in wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt. Nach der Zersetzung durch Hineinwerfen von Eisstückchen wurde von der über Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Schicht der Äther abgedunstet.

Es kristallisierten aus dem Äther schmutzigweisse Kristalle, die aus heissem Alkohol umkristallisiert wurden.

Das ortho-Wismuttritolyl bildet weisse, verfilzte Nadeln, von dem gleichen Löslichkeitsverhalten wie die Paraverbindung. Schmelzpunkt 128°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

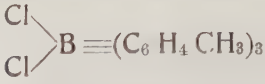
0,0930 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1790 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

0,1880 g Substanz lieferten 0,0900 g Bi_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_6H_4CH_3)_3$	
C = 52,33%	C = 52,49%
H = 4,36 „	H = 4,54 „
Bi = 43,31 „	Bi = 42,93 „

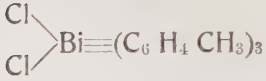
Ortho-Wismuthtritolyldichlorid.



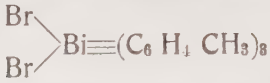
In die durch Eis gekühlte, alkoholische Lösung des ortho-Wismuthtritolyls fällt beim Einleiten von trocknem Chlorgas das Dichlord als weisser, kristallinischer Körper aus. Schmelzpunkt 162°.

Chlorbestimmung.

0,1815 g Substanz lieferten 0,0932 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
	
Cl = 12,87 %	Cl = 12,70 %

Ortho-Wismuthtritolyldibromid.

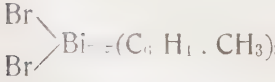


Die Verbindung fällt auf Zusatz einer Bromlösung zu einer solchen von ortho-Wismuthtritolyl in Äther oder Petroläther als gelber, kristallinischer Niederschlag aus.

Aus Benzol umkristallisiert. bildet das Dibromid kleine, schwach gelb gefärbte Nädelchen, vom Schmelzpunkt 127°.

Brombestimmung.

0,0973 g Substanz lieferten 0,0567 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
	
Br = 24,98 %	24,79 %

Ortho-Wismuthtritolylquecksilberchlorid.

$Bi\,(C_6\,H_4\,.\,CH_3)_3\,.\,Hg\,Cl_2$

Versetzt man die klare, alkoholische Lösung des ortho-Wismuthtritolyls mit der gleichen von Quecksilberchlorid, so scheidet sich das Quecksilberdoppelsalz als weisses, kristallinisches Pulver aus.

Aus heissem Eisessig umkristallisiert, bildet die Verbindung feine, weisse Nädelchen, die den Schmelzpunkt 148° zeigen.

Quecksilberbestimmung.

0,3946 g Substanz lieferten 0,1210 g HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi\,(C_6\,H_4\,.\,CH_3)_3\,.\,Hg\,Cl_2$	
$Hg = 26{,}58\,\%$	$Hg = 26{,}42\,\%$

Wismuthxylylverbindungen,

Meta-Wismuthtrixylyl.

$Bi\,[C_6\,H_3\,(CH_3)_2]_3$.

Wie die Tolylverbindungen, lassen sich auch die Xylylverbindungen des Wismuths nach der Grignardschen Reaktion recht gut darstellen. Ich versuchte zuerst das Metaderivat darzustellen, weil das zu seiner Herstellung erforderliche meta-Bromxylol am leichtesten zu erhalten ist.[1]

---

1) Ber. 20, 1718.

Darstellung des Meta-Bromxylols.

100 g meta-Xylol (Kahlbaum) mischte ich mit 100 g Schwefelkohlenstoff, fügte eine verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und liess dann unter häufigem Umschütteln die berechnete Menge Brom einfliessen. Nach dem Waschen, erst mit Natronlauge, Trocknen und Fraktionieren, geht, sobald der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, fast der gesamte Rückstand bei 203 °, dem Siedepunkt des reinen meta-Bromxylol, über.

Zur Herstellung des meta-Wismuthtrixylyls wurden 30 g des so gewonnenen Metabromxylols in 50 ccm absolutem Äther gelöst, in einen trocknen Kolben gebracht und 5 g Magnesium zugegeben. Durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser begann die Reaktion sehr bald. Um den Prozess möglichst vollständig zu Ende zu führen, wurde auf dem Wasserbad 1—2 Stunden gelinde erhitzt. Zu der ätherischen Xylylmagnesiumbromidlösung wurde hierauf langsam eine Lösung von 24 g Wismuthbromid in 50 ccm absolutem Äther zugegeben. Der Äther kam in langsames Sieden, doch war eine Abkühlung des Kolbens nicht erforderlich. Nach mehrstündigem Stehen wurde auf dem Wasserbad noch einige Zeit erhitzt, und das erkaltete Reaktionsprodukt durch Hineinwerfen von Eisstückchen zersetzt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Äther verdunstet.

Der Rückstand bestand aus einem hellgelb gefärbten Körper, der mit einem klebrigen Öl stark verunreinigt war. Durch Zerreiben auf dem Tonteller und durch

Waschen mit Alkohol wurden die gelblichen, harzigen Verunreinigungen grösstenteils entfernt.

Aus einer Mischung von heissem Alkohol und Benzol mehrfach umkrystallisiert, bildet das meta-Wismuthtrixylyl schneeweisse, verfilzte Nadeln, die sich leicht in Benzol, Toluol und Ligroin, schwerer in Alkohol lösen. Schmelzpunkt 173,5 °. Ausbeute 25% der Theorie.

Die Reaktion verläuft so, dass 3 Moleküle Magnesiumbromxylol mit 1 Molekül Wismuthbromid unter Bildung von Wismuthtrixylyl und Brommagnesium reagieren.

$$Br \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 + Mg = Br\,Mg\,C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$$

$$Bi\begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} Br\,Mg \\ Br\,Mg \\ Br\,Mg \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix} = Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3 + 3\,MgBr_2$$

Kohlenwasserstoffbestimmung.

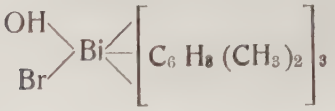
0,1400 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2811 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

I. 0,1831 g Substanz lieferten 0,0804 g Bi_2O_3.
II. 0,2224 g Substanz lieferten 0,0980 g Bi_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3$	
C = 54,91 %	C = 54,76 %
H = 5,15 „	H = 5,38 „
Bi = 39,75 „	Analyse I: Bi = 39,40 „
	„ II: Bi = 39,51 „

Meta-Wismuthtrixylyloxybromid.



Die Anlagerung von Brom an das meta-Wismuthtrixylyl findet nicht so glatt statt wie bei der Tolylverbindung des Wismuths. Nach Zusatz der Bromlösung zu der alkoholischen des meta-Wismuthtrixylyls fällt erst nach längerem Stehen und Reiben der Gefässwandung mit dem Glasstab das Dibromid als hellgelber, krystallinischer Körper zu Boden.

Aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, erhielt ich ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver. Dasselbe schmolz bei 250° unter starker Zersetzung.

2 Brombestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 0,1626 g Substanz lieferten 0,0511 g Ag Br.

II. 0,1359 g Substanz lieferten 0,0423 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
Br = 12,87 %.	I. Br = 13,37 % II. Br = 13,24 „

Will man das normale Dibromid erhalten, so tut man gut, dasselbe, nachdem es ausgefällt ist, mit absolutem Alkohol nur gut auszuwaschen und ein Umkristallisieren zu vermeiden, da Spuren von Feuchtigkeit es sehr leicht in das Oxybromid überführen.

Meta-Wismuthtrixylylquecksilberchlorid.

$Bi\,[C_6\,H_3\,(CH_3)_2]_3\,.\,Hg\,Cl_2$.

Die theoretischen Mengen beider Komponenten werden in alkoholischer Lösung gemischt, worauf das Quecksilberdoppelsalz sofort als mikrokrystallinisches Pulver ausfällt. Man krystallisiert aus heissem Eisessig um und erhält so die Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160 °.

Quecksilberbestimmung.

0,3838 g Substanz lieferten 0,1113 g Hg S.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi\,[C_6\,H_3\,(CH_3)_2]_3\,.\,Hg\,Cl_2$	
Hg = 25,14 %.	Hg = 24,99 %.

Para-Wismuthtrixylyl.

$Bi\,[C_6\,H_3\,(CH_3)_2]_3$.

Herstellung des Para-Bromxylols.

Das zur Darstellung des para-Wismuthtrixylyls erforderliche para-Bromxylol wurde nach folgenden Angaben[1] erhalten. 100 g chemisch reines para-Xylol (Kahlbaum) stellte ich bis zur vollkommenen Erstarrung in eine Kältemischung, liess die berechnete Menge Brom ganz langsam zutropfen und sorgte dafür, dass die Temperatur 10 ° C nicht überstieg.

1) Jannasch, Annalen 171, 82.

Das entstandene Produkt wurde mit Wasser gewaschen und mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, um diejenigen Verbindungen zu entfernen, die das Brom in der Seitenkette enthalten. Die filtrierte Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf destilliert.

Die Fraktion von 200—207 ° wird gesondert aufgefangen und in einer Kältemischung abgekühlt. Bald darauf erstarrte die ganze Masse, was mit der Beobachtung von Jannasch, entgegen den Angaben von Jakobsen,[1] vollkommen übereinstimmt.

Zur Herstellung des para-Wismuthtrixylyls wurden 30 g para-Bromxylol in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst, zu der Lösung eine Spur Jod und 5 g Magnesium zugegeben. Auch hier begann die Reaktion sehr bald, und im Verlauf von 2 Stunden war fast alles Magnesium aufgelöst. Zu der ätherischen Xylylmagnesiumbromidlösung wurde hierauf langsam und unter Umschütteln eine Lösung von 24 g Wismuthbromid in 50 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. War die Reaktion beendet, so wurde das Reaktionsgemisch einige Zeit sich selbst überlassen und dann durch Eisstückchen zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, getrocknet und der Äther verdunstet.

Es hatte sich auch hier, wie bei der Metaverbindung, ein gelblicher, mit einem klebrigen Öl verunreinigter Körper ausgeschieden. Um ihn völlig rein zu bekommen, musste ich ihn aus einer Mischung von Alkohol und

1) Jakobsen, Ber. 18, 356.

Benzol mehrfach umkristallisieren, da die öligen Verunreinigungen nur schwer zu beseitigen waren.

Das para-Wismuthtrixylyl bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Chloroform, Benzol und Ligroin leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich ist. Schmelzpunkt 193°.

Die Ausbeute an reinem para-Wismuthtrixylyl lässt sehr zu wünschen übrig, sie beträgt nur 15% der Theorie.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1522 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3060 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

I. 0,2092 g Substanz lieferten 0,0926 g Bi_2O_3.
II. 0,2530 g Substanz lieferten 0,1114 g Bi_2O_3.

Berechnet für:		Gefunden:	
$Bi[C_6H_3(CH_3)_2]_3$			
C =	54,91 %	C =	54,83 %
H =	5,15 „	H =	5,48 „
Bi =	39,75 „	Analyse I. Bi =	39,43 „
		„ II. Bi =	39,49 „

Wismuthanisylverbindungen.

Ortho-Wismuthtrianisyl.

$Bi(C_6H_4 . OCH_3)_3$

Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich von ortho-Bromanisol aus, welches zuerst von

A. Michaelis und W. Geissler[1] beschrieben wurde. Durch die Reaktion von Sandmeyer, nach welcher man eine Diazogruppe bei Gegenwart von Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure durch Brom ersetzen kann, gelingt es leicht, diese Verbindung zu erhalten.

100 g ortho-Anisidin wurden in einer Mischung von 160 g konzentrierter Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser gelöst und das Gemisch bei niedriger Temperatur mit einer Lösung von 58 g Natriumnitrit in 300 g Wasser diazotiert. Die erhaltene Diazoniumlösung wurde nun vorsichtig in eine Lösung eingetragen, die aus 100 g Kupferbromür, 225 g Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49 und 400 ccm Wasser bereitet war.

Die Lösung hatte Wasserbadtemperatur, das Reaktionsgemisch befand sich in einem Kolben mit Rückflusskühler.

Nach beendeter Reaktion wurde das ortho-Bromanisol mit Wasserdämpfen übergetrieben und sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen, um unverändert gebliebenes Bromanisol und gebildetes Guajakol zu entfernen. Nach der Reinigung wurde das Produkt durch Kaliumkarbonat getrocknet und im Fraktionskolben destilliert.

Die bei 210° bis 215° übergegangene, wasserhelle Flüssigkeit wurde zur Herstellung des ortho-Wismuthtrianisyls verwendet.

1) A. Michaelis und W. Geissler, Ber. 27, 256.

Zu dem Zwecke wurden 30 g des so erhaltenen ortho-Bromanisols in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst, eine kleine Spur Jod und 5 g Magnesium zugegeben. Nach einiger Zeit begann schon in der Kälte die Reaktion und nach 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war fast alles Magnesium gelöst. Nach Bildung der Magnesiumdoppelverbindung wurde der Kolben in kaltes Wasser gestellt und aus dem Scheidetrichter eine Lösung von 28 g Wismuthbromid in 50 ccm absolutem Äther tropfenweise hinzugefügt. Das Ganze wurde dann einige Stunden in der Kälte sich selbst überlassen und hierauf durch Eisstückchen zersetzt. Es schied sich anfangs ein weisses, später braunes und schliesslich ganz schwarz gefärbtes, schmieriges Produkt aus dem Äther ab. Ist die Zersetzung beendet, so wird die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Äther verdunstet.

Der Rückstand bestand aus einer schwarzbraunen, zähen Flüssigkeit, die im Vakuumexsikkator bald erstarrte. Mit heissem Benzol aufgenommen, schieden sich beim Erkalten kleine Kristalle aus, die, aus Benzol umkristallisiert, ein weisses, kristallinisches Pulver ergaben. Schmelzpunkt 167°. Die Ausbeute war sehr gering.

Da das ortho-Wismuthtrianisyl in Äther sehr schwer löslich und sich bei der Zersetzung mit Wasser abscheidet, kochte ich die in dem Kolben zurückbleibenden schmierigen Zersetzungsprodukte längere Zeit mit Benzol aus. Aus der Lösung kristallisierten schön ausgebildete, durch ein braunes Öl aber stark verunreinigte Kristalle. Durch Auswaschen mit wasser-

freiem Äther konnte ich sie von den öligen Verunreinigungen trennen und fast farblos erhalten.

Beim Verdunsten einer heissen Chloroformlösung kristallisiert das ortho-Wismuthtrianisyl in feinen, glänzenden Kriställchen. Schmelzpunkt 168°.

Das aus dem Äther erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 167° bestand ebenfalls aus ortho-Wismuthtrianisyl.

Das ortho-Wismuthtrianisyl ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Alkohol und Äther.

Beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure tritt beim Erwärmen sofort Geruch nach abgespaltenem Anisol auf. Ausbeute 30% der Theorie.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1806 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3170 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

0,2188 g Substanz lieferten 0,0954 g Bi_2O_3.

Berechnet für: $Bi(C_6H_4 . OCH_3)_3$	Gefunden:
C = 47,64%	C = 47,87%
H = 3,97 „	H = 4,18 „
Bi = 39,26 „	Bi = 39,12 „

Ortho-Wismuthtrianisyldibromid.

$$\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!>\!Bi\!\equiv\!(C_6H_4 . OCH_3)_3$$

Man löst das ortho-Wismuthtrianisyl in wasserfreiem Chloroform und gibt zu der Lösung die berechnete Menge einer gleichen Lösung von Brom. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther fällt das Dibromid als gelbes, kristallinisches Pulver zu Boden. Ein Umkristallisieren habe ich vermieden, da ich fürchtete, dass es hierbei leicht in das Oxybromid übergehen könnte. Nach dem Abfiltrieren habe ich es zur Analyse mehrmals mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Der Schmelzpunkt beträgt 101°.

Brombestimmung.

0,2495 g Substanz lieferten 0,1356 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$Br_2Bi{\equiv}C_6H_1 . OCH_3)_3$	
Br = 23,22%	Br = 23,13%

Das ortho-Wismuthtrianisyldibromid ist leicht löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

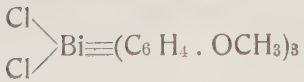
Ortho-Wismuthtranisyldichlorid.

$$Cl_2Bi{=}(C_6H_1 . OCH_3)_3$$

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des ortho-Wismuthtranisyls in trocknem Tetrachlorkohlenstoff fällt das Dichlorid als weisser, kristallinischer Körper zu Boden. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es weisse, kleine Kriställchen vom Schmelzpunkt 174°.

Chlorbestimmung.

0,1956 g Substanz lieferten 0,0993 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
	
Cl = 12,47 %	Cl = 12,55 %

Para-Wismuthtrianisyl.

$Bi(C_6H_4 . OCH_3)_3$

Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche para-Bromanisol wurde nach den Angaben von Scholl und Nörr[1] hergestellt.

20 g para-Bromanisol wurden in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst und 4 g Magnesium zugegeben. Zu der gebildeten Anisylmagnesiumbromidlösung wurde hierauf eine Lösung von 20 g Wismuthbromid in 50 ccm wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde dann durch Eisstückchen zersetzt und nach beendeter Zersetzung die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Äther verdunstet. Der Rückstand bestand, wie bei der Orthoverbindung, aus einer dunkelbraunen, zähen Masse. Der stark schwarz gefärbte Kolbeninhalt wurde mit heissem Benzol aufgenommen und die Lösung verdunstet. Es hinterblieben gut ausgebildete Kristalle, die aus einer Mischung von Alkohol und Benzol

1) Scholl und Nörr, Ber. 33, 1056.

umkristallisiert wurden. Ich erhielt so das para-Wismuthtrianisyl in Form kleiner, weisser Kristalle vom Schmelzpunkt 186°. Aus der ätherischen Lösung konnte auch noch eine geringe Menge erhalten werden.

In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem von A. Gillmeister[1] nach der alten Methode mit Wismuthnatrium hergestellten völlig überein. (Schmelzpunkt 190°.)

Kohlenwasserstoffverbindung.

0,1756 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3084 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

0,2056 g Substanz lieferten 0,0896 g Bi_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_6H_4 . OCH_3)_3$	
C = 47,64%	C = 47,89%
H = 3,97 „	H = 4,14 „
Bi = 39,26 „	Bi = 39,17 „

Naphtylverbindungen.

α-Wismuthtrinaphtyl.

$Bi(C_{10}H_7)_3$

Während die im vorigen nach der Grignard-schen Methode von mir hergestellten und beschriebenen Tolyl-, Xylil- und Anisylverbindungen des Wismuths

1) Gillmeister, Ber. 30, 2848.

schon nach der alten von Michaelis angegebenen Methode hergestellt wurden,[1] ist eine Naphtylverbindung des Wismuths bis jetzt noch nicht bekannt gewesen. Die Verbindung wurde hergestellt aus α-Bromnaphtalin, Magnesium und Wismuthbromid.

20 g α-Bromnaphtalin wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und 3 g Magnesium zugegeben. Die Bildung des Magnesiumadditionsproduktes wurde durch gelindes Erwärmen der Mischung eingeleitet und nach beendeter Reaktion noch durch längeres Erwärmen vervollständigt. Nach erfolgtem Abkühlen wurde eine Lösung von 15 g Wismuthbromid in 50 ccm wasserfreiem Äther langsam und unter Umschütteln hinzugefügt. Der Äther kommt allmählich in langsames Sieden, so dass die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt werden musste. Nach beendeter Reaktion lässt man das Produkt längere Zeit stehen, zersetzt dann in üblicher Weise mit Eis, wobei sich das in Äther schwer lösliche Bismuthin als grauweisse Masse abscheidet. Man filtriert ab und kristallisiert mehrfach aus Benzol um. Man erhält auf diese Weise das α-Wismuthtrinaphtyl in Form weisser, verfilzter Nadeln, die einen schwachen gelblichen Schimmer zeigen. Ausbeute 60% Theorie.

Das α-Wismuthtrinaphtyl schmilzt bei 234°, ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Alkohol und Äther.

---

1) A. Michaelis und A. Gillmeister, Ber. 30, 2846.
A. Michaelis und A. Marquard, Annalen 251, 332.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1935 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4317 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

0,1456 g Substanz lieferten 0,0570 g Bi_2O_3

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_{10}H_7)_3$	
C = 61,06 %	C = 60,84 %
H = 3,56 „	H = 3,76 „
Bi = 35,37 „	Bi = 35,10 „

Einwirkung von Chlor auf α-Wismuthtrinaphtyl.

Leitet man einen Strom gut getrockneten Chlors in eine Lösung des α-Wismuthtrinaphtyls in Chloroform, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkel, und nach einiger Zeit hatten sich dunkelbraune Öltropfen in der Chloroformlösung abgeschieden. Nach Verdunsten des Chloroforms wurde versucht, das ölige Produkt kristallisiert zu bekommen, doch liess sich die Chlorverbindung nicht in analysenreinem Zustande erhalten.

Einwirkung von Jod auf α-Wismuthtrinaphtyl.

Gibt man zu einer kalten Chloroformlösung des α-Wismuthtrinaphtyls eine solche von Jod, so fällt nach genügendem Zusatz ein flockiger, rötlich gefärbter Niederschlag zu Boden. Mit Benzol aufgenommen ging beim Kochen der grösste Teil in Lösung, während

ein rotbraunes Pulver zurückblieb. Wie eine Untersuchung zeigte, bestand dieses aus einer wismuthaltigen anorganischen Jodverbindung. Aus der Benzollösung kristallisierte reines α-Wismuthtrinapthyl. Das α-Wismuthtrinaphtyl zeigt also ganz ähnliches Verhalten wie das Wismuthtriphenyl, das ebenfalls kein Jod zu addieren vermag.

α-Wismuthtrinaphtyldibromid.

$$\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!>\!Bi\!\equiv\!(C_{10}H_7)_3$$

Diese Verbindung erhält man, wenn man das reine α-Wismuthtrinaphtyl in wasserfreiem Chloroform löst und hierzu die gleiche Lösung von Brom hinzufügt. Beim Übergiessen mit wasserfreiem Äther und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab fällt die Bromverbindung als hellgelbes, kristallinisches Pulver zu Boden.

Aus wasserfreiem Benzol und absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 124°.

Das α-Wismuthtrinaphtylbromid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther.

Brombestimmung.

I. 0,1850 g Substanz lieferten 0,0910 g Ag Br.

II. 0,1974 g Substanz lieferten 0,0985 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$Br_2B \equiv (C_{10}H_7)_3$	
Br = 21,34 %	I. Br = 21,45 %
	II. Br = 21,23 „

α-Wismuthtrinaphtylquecksilberchlorid.

$Bi(C_{10}H_7)_3 . HgCl_2$

Die Quecksilberdoppelverbindung lässt sich erhalten, wenn man zu der Lösung des α-Wismuthtrinaphtyls in Benzol eine alkoholische Quecksilberchloridlösung hinzugibt. Das Doppelsalz fällt sofort als schweres, weisses Pulver zu Boden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol wird es aus heissem Eisessig umkristallisiert.

Das α-Wismuthtrinaphtylquecksilberchlorid bildet silberweisse, glänzende Blättchen, die in Chloroform und Eisessig löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Schmelzpunkt 193°.

Quecksilberbestimmung.

0,3782 g Substanz lieferten 0,1015 g HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_{10}H_7)_3 . HgCl_2$	
Hg = 23,24 %	Hg = 23,12 %

β-Wismuthtrinaphtyl.

β-$Bi(C_{10}H_7)_3$

10 g β-Bromnaphtalin wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und 2 g trocknes Magnesium zugegeben.

Die Bildung des Magnesiumadditionsproduktes dauert längere Zeit, weshalb die Reaktion auf dem Wasserbade einige Stunden in Gang zu halten ist. Zu der Naphtylmagnesiumbromidlösung wird hierauf eine Lösung von 7,5 g Wismuthbromid in 50 ccm wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt. Nach längerem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit Eisstückchen zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einem gelblichweissen, kristallisierten Körper, der aus Alkohol mehrfach umkristallisiert wurde.

Das β-Wismuthtrinaphtyl bildet weisse, glänzende Kristalle, die in Benzol, Ligroin, Chloroform, Alkohol und Äther löslich sind. Schmelzpunkt 89°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,0969 g Substanz lieferten 0,2180 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.

Wismuthbestimmung.

0,1561 g Substanz lieferten 0,0610 g Bi_2O_3

Berechnet für:	Gefunden:
$Bi(C_{10}H_7)_3$	
C = 61,06%	C = 61,36%
H = 3,56 „	H = 3,78 „
Bi = 35,37 „	Bi = 35,04 „

III. Abschnitt.

Versuche zur Darstellung von Triphenylborin.

$B(C_6H_5)_3$

50 g Brombenzol, 8 g Magnesium und 50 ccm Äther wurden unter Zusatz einer geringen Menge Jod

in Phenylmagnesiumbromid übergeführt. Die Phenylmagnesiumlösung wurde hierauf von den zurückgebliebenen, überschüssigen Magnesiumresten abfiltriert, in einen absolut trockenen Kolben gebracht, der mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehen wurde, die durch Chlorcalciumrohre verschlossen werden müssen. Nachdem der Kolben mit der Magnesiumbromidlösung durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt war, wurde aus dem Scheidetrichter eine Lösung von 10 g Bortrichlorid in 50 ccm wasserfreien Benzol tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion erwärmt man gelinde ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt nach dem Erkalten das grünlich gewordene Reaktionsprodukt mit Wasser. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Öl von phenolartigem Geruch, das im Vakuumexsikkator bald erstarrte.

Nach dem Abpressen auf den Tonteller blieb ein schmutzigweisser Körper zurück, der aus Ligroin und Benzol umkristallisiert wurde.

Er bildete feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 200°.

Eine Spur am Platinöhr in die nichtleuchtende Bunsenflamme gebracht, zeigte deutliche Grünfärbung, enthielt also Bor.

Die Höhe des Schmelzpunktes liess vermuten dass sich wohl Phenylborsäure $(C_6 H_5) B (OH)_2$ gebildet hat. Der in der Literatur von Michaelis und Becker angegebene Schmelzpunkt für die Verbindung beträgt 215°. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffi-

bestimmung ergaben dieser Verbindung sehr nahe kommende, wenn auch nicht genaue Werte.

Wenn sich ausschliesslich Phenylborsäure gebildet hatte, so musste dieselbe in alkalischem Wasser sich völlig lösen. Wie ein Reagenzglasversuch zeigte, löste sich auch ein Teil des erhaltenen Produktes sehr leicht, ein anderer Teil blieb ungelöst zurück und ein nicht unbeträchtlicher Teil war mit Wasserdämpfen flüchtig. Es müssen sich also neben der Phenylborsäure noch eine Reihe anderer Körper gebildet haben.

Ich setzte deshalb die Reaktion noch einmal an und von der Annahme ausgehend, dass durch längeres Einwirken der Phenylmagnesiumbromidlösung auf das hinzugefügte Bortichlorid sämtliche Chloratome des Wismuthtrichlorids schneller und leichter durch Phenyl ersetzt würden, liess ich das Reaktionsprodukt längere Zeit in der Kälte stehen und erhitzte hierauf noch 10—12 Stunden auf dem Wasserbade.

Das auch diesmal wieder die Flamme stark grün färbende Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser behandelt, dann im Scheidetrichter mehreremale mit Alkali ausgeschüttelt zwecks Lösung der gebildeten Phenylborsäure.

Aus ihrer alkalischen Lösung wurde sie im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers der dunkelbraune, feste Rückstand, der starke ölige Verunreinigungen aufwies, auf einen Tonteller gepresst. Es hinterblieb so ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 210°, der, wie eine Kohlenwasserstoffverbindung zeigte, sich als reine Phenylborsäure erwies.

Die im Reaktionskolben befindliche, ätherische Schicht wurde abgehoben, der Äther verdunstet und der hellbraune, feste Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging allmählich ein weisser Körper über, der einen Schmelzpunkt von 67° zeigte und wahrscheinlich viel Diphenyl enthielt. Er färbte die Flamme nur wenig grün, enthielt also nur wenig Bor. Doch ist diese Reaktion für Bor hier nicht völlig massgebend, da bei so stark kohlenstoffhaltigen Körpern wie Triphenylborin, namentlich wenn es mit Diphenyl noch verunreinigt ist, die Grünfärbung grösstenteils durch den starken Glanz verdeckt werden könnte, der beim Verbrennen einer so kohlenstoffreichen Substanz entsteht

Zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ergaben folgende Zahlen:

Analyse I.

0,1917 g Substanz lieferten 0,6491 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$B(C_6H_5)_3$	
C = 89,26%	C = 92,34%
H = 6,20 „	H = 6,88 „

Analyse II.

0,1716 g Substanz lieferten 0,4315 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$B(C_6H_5)_3$	
C = 89,26%	C = 92,20%
H = 6,20 „	H = 6,67 „

Für ein Triphenylborin ist der Kohlenstoffgehalt bei beiden Analysen zu hoch; der vorliegende Körper wird mit aller Wahrscheinlichkeit durch eine Borverbindung verunreigtes Diphenyl $C_6H_5 . C_6H_5$ sein.

Der Schmelzpunkt von 67° spricht sehr dafür und die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werte kommen denen für das Diphenyl berechneten sehr nahe: C = 93,51%
H = 6,49 „

Nach beendeter Wasserdampfdestillation blieb im Kolben ein brauner, öliger Körper zurück, der starke Grünfärbung der Flamme zeigte. Mit heissem Alkohol aufgenommen, kristallisierte aus der Lösung ein gelblichweisser Körper vom Schmelzpunkt 203°.

Eine Spur in die nichtleuchtende Bunsenflamme gebracht, zeigte keine Grünfärbung.

Kohlenwasserstoffverbindung.

0,0548 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1746 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$B(C_6H_5)_3$	
C = 89,26%	C = 86,66%
H = 6,20 „	H = 6,90 „

Diese Zahlen kommen denen einem Triphenylborin schon näher. Da die Ausbeute des Körpers sehr gering war, sie betrug nur 0,2 g, und weitere Untersuchungen so nicht möglich waren, setzte ich deshalb die Grignardsche Reaktion noch einmal an und wandte statt 10 g Bortrichlorid die doppelte Menge diesmal an.

Nach Ausführung sämtlicher, früher angeführten Operationen erhielt ich wiederum als Endprodukt einen kristallisierten, festen Körper vom Schmelzpunkt 201°, der aber in Farbe ein wenig dunkler war wie der anfangs erhaltene.

Bor durch Flammenfärbung war nicht nachzuweisen.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,0783 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2966 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$B = (C_6 H_5)_3$	
C = 89,26%	C = 87,64%
H = 6,20 „	H = 6,67 „

Auch diesmal kommen die gefundenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff denen für Triphenylborin nahe. Doch spricht auch hier der hohe Schmelzpunkt sowie das Nichtauftreten der Grünfärbung der Verbindung sehr gegen die Annahme, dass ein Triphenylborin sich gebildet hat. Weitere Untersuchungen über den Körper waren nicht möglich, da die Ausbeute wiederum eine äusserst geringe war.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen lassen sich also dahin zusammenfassen, dass ein Triphenylborin nach der Grignardschen Synthese sich nicht mit Sicherheit darstellen lässt.

Versuch zur Darstellung von Titantetraphenyl.

$Ti(C_6H_5)_4$.

40 g Brombenzol und 8 g Magnesium wurden mit 50 ccm wasserfreiem Äther übergossen und nach Bildung des Phenylmagnesiumbromids aus einem Scheidetrichter langsam eine Lösung von 10 g Titantetrachlorid in 50 ccm wasserfreiem Benzol tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt und nach Trocknen der ätherischen Schicht der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein dunkelgelber, fester Körper vom Schmelzpunkt 64 °.

Die Untersuchung ergab Diphenyl. Ein im Kolben ausgeschiedener, in Äther unlöslicher, dunkelgrün gefärbter Körper wurde abfiltriert und auf Tonteller gepresst.

Er zeigte an der Luft wenig Beständigkeit, da er schon nach kurzer Zeit sich bräunte und schliesslich bei längerem Liegen hellgelbe Farbe annahm. Er bestand ausschliesslich aus anorganischen Zersetzungsprodukten, hauptsächlich aus Titansäure.

Das Titantetrachlorid hatte also in keinerlei Weise auf die Phenylmagnesiumbromidlösung eingewirkt; irgendwelche organische Titanverbindung ist nicht entstanden.

Einwirkung von Zinntetraphenyl auf Zinntetrachlorid

Nach Pfeifers Angaben stellte ich aus Brombenzol, Magnesium und Zinntetrachlorid das Zinntetra-

phenyl dar. Dasselbe brachte ich im zugeschmolzenen Rohre mit Zinntetrachlorid zusammen, in der Absicht eine Phenylzinnchloridverbindung zu erhalten, analog der von A. Michaelis angegebenen Bildungsweise primärer Chlorarsine.[1]

8 g Zinntetraphenyl und 4 g Zinntetrachlorid liess ich im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 150—200° 24 Stunden lang aufeinander einwirken. Der dunkelgefärbte Rohrinhalt wurde hierauf der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei 80° ging Benzol und bei 120° reines Zinntetrachlorid über, ein höher siedendes Fraktionsprodukt wurde nicht erhalten. Auch die Untersuchung des festen Rückstandes zeigte, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Darstellung von para-Zinntetratolyl.

$$Sn(C_6H_4CH_3)_4.$$

Diese bisher noch unbekannte, organische Zinnverbindung habe ich aus para-Bromtoluol, Magnesium und Zinntetrachlorid hergestellt.

35 g para-Bromtoluol, 4,8 g Magnesium und 50 ccm absoluter Äther werden in die Magnesiumdoppelverbindung übergeführt, und zu derselben eine Lösung von 13 g Zinntetrachlorid in 50 ccm wasserfreiem Benzol tropfenweise hinzugefügt. Man erhitzt dann etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad und

1) A. Michaelis, Ber. 27, 264.

zerlegt das erkaltete Reaktionsprodukt mit Wasser. Der in grosser Menge sich abscheidende, weisse, pulverige, in Äther schwer lösliche Körper wird abfiltriert und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Er bildet schneeweisse, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 232°. Wie eine Verbrennung zeigte, bestand er aus dem gesuchten Zinntetratolyl.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1751 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4113 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$Sn(C_6H_4CH_3)_4$	
C = 64,28 %	C = 64,06 %
H = 5,23 „	H = 5,40 „

Mit dem para-Zinntetratolyl stellte ich nun eine Reihe Versuche an, die CH_3-Gruppe in die CO OH-Gruppe zu oxydieren. Die Untersuchungen nahmen jedoch alle negativen Verlauf, es hatten sich stets anorganische Zinnverbindungen gebildet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Rostock, 27. Juli 1910.

Lebenslauf.

Ich, Karl Stilp, Sohn des Privatier Wilhelm Stilp und seiner Ehefrau Katharina, geb. Hübner, wurde geboren am 5. September 1884 zu Darmstadt. Ich besuchte das Realgymnasium meiner Vaterstadt, wo ich Ostern 1904 die Reifeprüfung ablegte. Meine Studien begann ich auf der Grossh. Technischen Hochschule zu Darmstadt, die ich Wintersemester 1906/07 mit dem Zeugnis der Diplomvorprüfung in Chemie und des chemischen Verbandsexamens verliess. Zur Fortsetzung meiner naturwissenschaftlichen Studien bezog ich hierauf die Universität Strassburg i/Els., wo ich von Wintersemester 1906/07 bis Sommersemester 1908 immatrikuliert war. Im Juli 1908 habe ich mich daselbst der Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen (Oberlehrerexamen) unterzogen, und die Lehrbefähigung in Chemie und Mineralogie, Physik und Mathematik erhalten. Vom Wintersemester 1908/09 bis Sommersemester 1910 studierte ich in Rostock, wo ich im chemischen Laboratorium auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis vorliegende Arbeit ausführte. Die Promotionsprüfung (in Chemie, Physik, Philosophie) bestand ich am 27. Juli 1910.

Meine akademischen Lehrer in Darmstadt waren die Herren Staedel, Kolb, Finger, Scheering, Schenk, Dieffenbach, Neumann. In Strassburg besuchte ich Vorlesungen und Praktikums

bei den Herren Thiele, Kohlschütter, Rose Braun, Bücking, Weber, Ziegler, Bäumker. In Rostock bei den Herren Michaelis, Heydweiller, Ehrhardt, Kümell. Allen meinen Lehrern möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Karl Stilp.